



(19)

200211519

(11) Publication number:

Generated Document.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(21) Application number: 2001158258

(51) Intl. Cl.: D21H 21/10 C08F 2/16 D21H
17/43 D21H 17/45 D21H 17/52

(22) Application date: 28.05.01

(30) Priority: 03.08.00 JP
2000235049(43) Date of application 19.04.02
publication:(84) Designated
contracting states:

(71) Applicant: HYMO CORP

(72) Inventor: SAKAMOTO HIDETOSHI
SAKAI KENJI

(74) Representative:

(54) METHOD FOR
MAKING MEDIUM QUALITY
PAPER

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing medium quality paper, comprising compounding a paper raw material consisting mainly of waste paper or mechanical pulp, by which the medium quality paper is obtained in an improved yield without causing the staining of the paper, such as a pitch trouble.

SOLUTION: This method for producing the medium quality paper, characterized by treating one or more non-added paper raw materials with (A) a cationic water-soluble polymer,

BEST AVAILABLE COPY

respectively, mixing the treated raw materials with the other paper raw materials, adding (B) a cationic water-soluble polymer and an anionic water-soluble polymer comprising to the paper raw material mixture, and then making the paper from the mixture, wherein the anionic water-soluble polymer comprises a dispersion which has a particle diameter of ≤ 100 μm and is produced by subjecting a monomer mixture comprising 5 to 100 mol.% of (meth)acrylic acid and 0 to 95 mol.% of acrylamide to a dispersion polymerization method in an aqueous salt solution in the coexistence of a polymer dispersant soluble in the aqueous salt solution.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-115197

(P2002-115197A)

(43) 公開日 平成14年4月19日 (2002. 4. 19)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

タームコード* (参考)

D 2 1 H 21/10

D 2 1 H 21/10

4 J 0 1 1

C 0 8 F 2/16

C 0 8 F 2/16

4 L 0 5 5

D 2 1 H 17/43

D 2 1 H 17/43

17/45

17/45

17/52

17/52

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2001-158258(P2001-158258)

(71) 出願人 000142148

ハイモ株式会社

(22) 出願日 平成13年5月28日 (2001. 5. 28)

東京都品川区西五反田2丁目20番1号

(31) 優先権主張番号 特願2000-235049(P2000-235049)

(72) 発明者 坂本英俊

(32) 優先日 平成12年8月3日 (2000. 8. 3)

東京都品川区西五反田2-20-1 第28興

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

和ビルハイモ株式会社内

(72) 発明者 境 健自

東京都品川区西五反田2-20-1 第28興

和ビルハイモ株式会社内

Fターム(参考) 4J011 JA06 JB07 JB08 JB26

4L055 AC09 AD01 AG71 AG72 AG87

AH18 AH22 EA16 EA30 EA31

EA32 FA22 GA35

(54) 【発明の名称】 中質紙の抄紙方法

(57) 【要約】

【課題】 古紙や機械パルプを主体とする製紙原料を配合して中質紙を製造する場合、ピッチトラブルなどの紙の汚れを起こさず、歩留を向上させる抄紙方法を提供する。

【解決手段】 配合前の一種以上の製紙原料をそれぞれカチオン性水溶性高分子 (A) を添加して処理した後、前記製紙原料を含むその他の製紙原料と混合した配合原料をカチオン性水溶性高分子 (B) と (メタ) アクリル酸を5~100モル%、アクリルアミドを0~95モル%含有する単量体混合物を塩水溶液中、該塩水溶液に可溶な高分子分散剤共存下、分散重合法により製造された粒径100μm以下の分散液からなるアニオン性水溶性高分子を併用して添加し抄紙することによって達成できる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 配合前の一様以上の製紙原料をそれぞれカチオン性水溶性高分子 (A) を添加して処理した後、前記製紙原料を含むその他の製紙原料と混合した配合原料をカチオン性水溶性高分子 (B) と (メタ) アクリル酸を 5~100 モル%、アクリルアミドを 0~95 モル% 含有する単量体 (混合物) を塩水溶液中、該塩水溶液に可溶な高分子分散剤共存下、分散重合法により製造された粒径 100 μ m 以下の分散液からなるアニオン性水溶性高分子を併用して添加し抄紙することを特徴とする中質紙の抄紙方法。

【請求項 2】 分散重合法により製造された分散液からなるアニオン性水溶性高分子の分子量が、100 万以上、2000 万以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の中質紙の抄紙方法。

【請求項 3】 カチオン性水溶性高分子 (A) の分子量が 500 以上、500 万以下の重縮合系高分子及び/または重合系高分子であることを特徴とする請求項 1 に記載の中質紙の抄紙方法。

【請求項 4】 カチオン性水溶性高分子 (B) の分子量が、1000 以上、1500 万以下の重縮合系高分子及び/または重合系高分子であることを特徴とする請求項 1 に記載の中質紙の抄紙方法。

【請求項 5】 抄紙 pH が 6.0~9.0 であることを特徴とする請求項 1~4 のいずれかに記載の中質紙の抄紙方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、中質紙の抄紙方法に関するものであり、詳しくは配合前の一様以上の製紙原料をそれぞれカチオン性水溶性高分子 (A) を添加し処理した後、前記製紙原料を含むその他の製紙原料と混合した配合原料をカチオン性水溶性高分子 (B) とアニオン性水溶性高分子の併用して添加し抄紙することを特徴とする中質紙の抄紙方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 製紙工業において抄紙工程におけるワイヤー上の歩留率を向上させることは、排水負荷の軽減、製造コストの低下、填量分を効率良くリサイクルすることなど重要な意味を有している。そのため現在まで種々の歩留向上法が提案されている。たとえば、カチオン性または両性高分子を添加、混合した後、コロイドシリカを添加、混合して抄紙する方法 (特開平 3-27676 号公報)、25~60 モル% のアニオン性高分子を添加した後、カチオン性デンプンあるいはポリアクリルアミドのホフマン反応物を添加する方法 (特開昭 60-185900 号公報)、カチオン性高分子を添加、混合した後、ベントナイトを添加する方法 (特開昭 62-191598 号公報)、高分子量カチオン性高分子を添加、混合した後、中分子量アニオン性高分子を添加する方法

(特開 4-245998 号公報)、カチオン性高分子を添加、混合した後、アニオン性高分子とベントナイトの混合物を添加する方法 (特開昭 64-61588 号公報) などである。

【0003】 中質紙の抄紙方法としては、機械パルプや古紙中に含まれるアニオン性物質の影響を受けにくいポリエチレンオキシドとスルホン化フェノールホルムアルデヒド樹脂の併用による処方が知られている。

(特開平 9-188993 号公報)。しかし、この方法はホルマリン及びビスフェノール A やビスフェノール S といった内分泌攪乱疑惑物質を樹脂原料に使用するため環境への影響が懸念される。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、古紙や機械パルプを主体とする製紙原料を配合して中質紙を製造する場合、ピッチトラブルなどの紙の汚れを起こさず、歩留を向上させる抄紙方法を開発することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、以下のような発明に到達した。

すなわち本発明の請求項 1 の発明は、配合前の一様以上の製紙原料をそれぞれカチオン性水溶性高分子 (A) を添加して処理した後、前記製紙原料を含むその他の製紙原料と混合した配合原料をカチオン性水溶性高分子

(B) と (メタ) アクリル酸を 5~100 モル%、アクリルアミドを 0~95 モル% 含有する単量体混合物を塩水溶液中、該塩水溶液に可溶な高分子分散剤共存下、分散重合法により製造された粒径 100 μ m 以下の分散液からなるアニオン性水溶性高分子を併用して添加し抄紙することを特徴とする中質紙の抄紙方法である。

【0006】 請求項 2 の発明は、分散重合法により製造された分散液からなるアニオン性水溶性高分子の分子量が、100 万以上、2000 万以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の中質紙の抄紙方法である。

【0007】 請求項 3 の発明は、カチオン性水溶性高分子 (A) の分子量が 500 以上、500 万以下の重縮合系高分子及び/または重合系高分子であることを特徴とする請求項 1 に記載の中質紙の抄紙方法である。

【0008】 請求項 4 の発明は、カチオン性水溶性高分子 (B) の分子量が、1000 以上、1500 万以下の重縮合系高分子及び/または重合系高分子であることを特徴とする請求項 1 に記載の中質紙の抄紙方法である。

【0009】 請求項 5 の発明は、抄紙 pH が 6.0~9.0 であることを特徴とする請求項 1~4 のいずれかに記載の中質紙の抄紙方法である。

【0010】

【発明の実施の形態】 本発明で使用するカチオン性水溶性高分子 (A) は、重縮合系高分子及び/または重合系高分子である。即ち、重縮合系高分子とは、アンモニア、脂肪族一価アミン及び脂肪族ポリアミンから選択さ

れた少なくとも一種以上の化合物とエピハロヒドリンとの重縮合物である。脂肪族一価アミンや脂肪族ポリアミンの例としては、モノメチルアミン、モノエチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、モノ、ジ、トリの各エタノールアミンなどであり、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ペンタエチレンヘキサミンなどである。これらアンモニアとアミン類のうち一種以上の化合物とエピクロロヒドリンのようなエピハロヒドリンと反応させ、重縮合物を得ることができる。またこれら重縮合物は、アミン類とエピハロヒドリンを一段階で反応させる必要はなく、一段目は脂肪族一価アミンと反応させ、その後アンモニアや脂肪族ポリアミンと架橋反応をさせ分子量を増大した重縮合物を製造しても良い。これら重縮合物の分子量としては、500～200万であり、好ましくは1000～200万である。

【0011】一方重合系高分子は、ビニル単量体の単独重合体や非イオン性水溶性単量体との共重合体である。ビニル単量体は、四級アンモニウム塩基を含有するカチオン性単量体の一種または二種以上の単独重合体あるいは共重合体である。四級アンモニウム塩基含有単量体のうち、アクリル系の例としては、(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウム塩化物、(メタ)アクリロイルオキシ2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウム塩化物、(メタ)アクリロイルアミノプロピルトリメチルアンモニウム塩化物、(メタ)アクリロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウム塩化物、(メタ)アクリロイルオキシ2-ヒドロキシプロピルジメチルベンジルアンモニウム塩化物、(メタ)アクリロイルアミノプロピルジメチルベンジルアンモニウム塩化物などであり、ジアリルアミン系単量体ではジメチルジアリルアンモニウム塩化物などがあげられる。

【0012】また、非イオン性単量体との共重合体も使用可能である。非イオン性単量体野例としては、非イオン性単量体の例としては、(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、酢酸ビニル、アクリロニトリル、アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、ジアセトンアクリルアミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミドなどがあげられ。これら重合体中のカチオン性単量体のモル%は、アクリル系では50～100モル%であり、ジアリルアミン系単量体では、20～100モル%である。

【0013】これら重合系高分子の重合方法あるいは製品形態は、いずれのものでも使用可能であるが、単量体混合物を塩水溶液中、該塩水溶液に可溶な高分子分散剤共存下、分散重合法により製造された粒径100μm以下の高分子微粒子からなる分散液が、特に好ましい。塩水溶液に可溶な高分子分散剤は、イオン性高分子あるいは非イオン性高分子を使用する。イオン性高分子は、カ

チオン性のアクリル系単量体あるいはジアリルアミン系単量体などの単独あるいは前記単量体混合物の重合体である。分子量としては、5,000から300万、好ましくは5万から200万である。また、非イオン性単量体との共重合体も使用できる。一方、非イオン性高分子としては、ポリビニルピロリドン、アクリルアミド/ポリビニルカプロラクタム共重合体、アクリルアミド/スチレン共重合体、あるいは無水マレイン酸/ブテン共重合体の完全アミド化物などアミド基と若干の疎水性基を有する水溶性高分子が有効で、分子量としては、1,000～20万であり、好ましくは1,000～5万である。これら高分子分散剤のし込み単量体に対する添加量は、1/100～10/100であり、好ましくは2/100～8/100である。

【0014】本発明で使用するカチオン性水溶性高分子(B)は、化学組成的にはカチオン性水溶性高分子

(A)と同様のものである。重合度的には、高くても使用可能である。即ち、カチオン性水溶性高分子(A)は古紙や機械パルプ中のピッチ物質の表面電荷を調節しピッチ物質粒子の合体による粗大化、そのため生ずるピッチトラブルの防止を目的とするものであるが、カチオン性水溶性高分子(B)は、製紙原料を凝集させ、比較的小さなフロックを生成させることを目的とするので、分子量は高めになってもさしつかえない。実際的使用方法としては、カチオン性水溶性高分子(A)とカチオン性水溶性高分子(B)とは同種になってもかまわないし、異種のカチオン性水溶性高分子を使用してもかまわない。抄紙現場の状況に合った使用方法を検討し適用することが重要である。したがってカチオン性水溶性高分子

(A)の分子量は、500以上、500万以下であり、好ましくは1000以上、300万以下である。またカチオン性水溶性高分子(B)は、1000以上、1500万以下であり、好ましくは1万以上、500万以下である。

【0015】カチオン性水溶性高分子(B)は、一回のみ添加する方法と二回に分割して添加する方法とがある。即ち、カチオン性水溶性高分子(A)により配合前の古紙や機械パルプをそれぞれ処理し、その後各製紙原料を配合しカチオン性水溶性高分子(B)を、たとえばファンポンプより前で添加するか、スクリーンの入り口で添加するなど一回添加の方法があり、またファンポンプより前で添加し、さらにスクリーンの入り口で添加するなど二回にわけて添加する方法がある。

【0016】本発明で使用するアニオン性水溶性高分子は、(メタ)アクリル酸を含有する水溶性単量体の重合体である。使用する酸の単量体としては、メタクリル酸、アクリル酸あるいはイタコン酸などである。またアニオン性水溶性高分子は、他の非イオン性の単量体との共重合体でも良い。例えば(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、酢酸ビニル、アクリ

ロニトリル、アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、ジアセトンアクリルアミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミドなどがあげられ、これら酸の単量体あるいは非イオン性の単量体のうちから一種または二種以上と組み合わせ共重合が可能である。最も好ましい組み合わせとしては、アクリル酸とアクリルアミドである。これら酸の単量体が(共)重合体中でしめる割合は5~100モル%であり、好ましくは10~100モル%である。

【0017】アニオン性水溶性高分子の分子量としては、100万~2000万であり、好ましくは、500万~2000万である。100万以下では凝集力が不足し歩留率が低下し、2000万以上では、凝集力が高すぎ抄紙後の地合崩れを起こす。また、溶液粘度も高くなり過分散性も悪くなるほか、水溶液の取り扱いも悪くなる。

【0018】本発明で使用するアニオン性水溶性高分子は、塩水溶液中、該塩水溶液に可溶な高分子分散剤共存下、分散重合法により製造された粒径100 μ m以下の高分子微粒子からなる分散液を使用する。高分子微粒子からなる分散液を製造する際、分散剤としてはイオン性あるいは非イオン性のいずれの高分子でも使用することができる。イオン性高分子のうち特にアニオン性高分子が好ましく、すなわちアニオン性単量体の単独重合体あるいはアニオン性単量体と非イオン性単量体との共重合体を使用可能である。非イオン性単量体の例としては、アクリルアミド、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルピロリドン、N、N-ジメチルアクリルアミド、アクリロニトリル、ジアセトンアクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなどのである。アニオン性単量体は、アクリルアミド2-メチルプロパンスルホン酸、スチレンスルホン酸、(メタ)アクリル酸などであるが、最も好ましい組み合わせは、アクリルアミド2-メチルプロパンスルホン酸(塩)とメタクリル酸(塩)との共重合体である。さらにまた無水マレイン酸/ブテン共重合体の部分アミド化物なども使用できる。

【0019】また、カチオン性高分子としては、(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウム塩化物、ジメチルジアリルアンモニウム塩化物、(メタ)アクリロイルアミノプロピルトリメチルアンモニウム塩化物などの単独重合体、これらカチオン性単量体と上記非イオン性単量体との共重合体である。好ましく使用されるのは、アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウム塩化物の単独重合体である。これらイオン性高分子の分子量としては、5、000から200万、好ましくは5万から100万である。

【0020】また、非イオン性高分子としては、ポリビニルピロリドン、アクリルアミド/ポリビニルカプロラ

クタム共重合体、アクリルアミド/スチレン共重合体、あるいは無水マレイン酸/ブテン共重合体の完全アミド化物などアミド基と若干の疎水性基を有する水溶性高分子が有効で、分子量としては、1、000~20万であり、好ましくは1、000~5万である。

【0021】重合時使用する塩類としては、ナトリウムやカリウムのようなアルカリ金属イオンやアンモニウムイオンとハロゲン化物イオン、硫酸イオン、硝酸イオン、リン酸イオンなどの塩であるが、多価陰イオンとの塩がより好ましい。塩類溶液の濃度としては、5重量%以上、飽和濃度以下である。

【0022】本発明で使用する高分子微粒子からなる分散液は、製造法によって水に可溶な分散液と、水と混合しても希釈されるだけで分散液の状態を保ち、アルカリによって中和しpHを7以上にすると溶解する性状のものとの二種類がある。前者の溶解性のある分散液は、原料として使用する(メタ)アクリル酸の10~20モル%を中和し、アクリルアミド2-メチルプロパンスルホン酸及び/またはその塩の(共)重合体共存下で攪拌しながら重合することにより製造できる。一方、単に希釈するだけでは分散状態を保つタイプは、原料(メタ)アクリル酸は、未中和で使用し、分散剤としては前記の水可溶性タイプ分散液と同様にアニオン性高分子やカチオン性高分子を分散剤として共存させ製造することができる。

【0023】重合条件は通常、使用する単量体や共重合モル%によって適宜決めていき、温度としては0~100℃の範囲で行う。重合開始はラジカル重合開始剤を使用する。たとえば、アンモニウムやカリウムのペルオキソ二硫酸塩と亜硫酸水素ナトリウムのようなレドックス系、あるいは水溶性のアゾ開始剤、たとえば2、2-アゾビスアミジノプロパンニ塩化水素化物、2、2-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ニ塩化水素化物、油溶性のアゾビスイソブチロニトリル、4、4'-アゾビス(4-メトキシ2、4ジメチルバレロニトリル)、過酸化物では、ラウリルパーオキサイドなどがある。油溶性の開始剤を使用する場合は、水混和性の溶剤に一度溶解して重合溶液に添加する。

【0024】本発明で使用する分散重合法により製造された分散液からなるアニオン性水溶性高分子は、水溶液重合法、油中水型エマルジョン重合法、油中水型分散重合法により製造されたアニオン性高分子に比べ、水に溶解した場合の見かけ粘度が非常に低い。たとえば、アクリル酸ナトリウムとアクリルアミドを30/70のモル比で含有する共重合体の場合、分子量約1300万で0.2重量%の水溶液の粘度は、水溶液重合法、油中水型エマルジョン重合法、油中水型分散重合法による重合物では、400~800mPa・sであるのに対し、本発明で使用する分散重合法により製造された分散液から

なるアニオン性水溶性高分子は、 $20 \sim 100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ である。これは重合時共存させる無機塩類の影響もある。また、重合時使用する単量体の酸のうち $10 \sim 20$ モル%を中和するのみであることも一因である。しかしこれらの影響を差し引いても、これだけでは説明できない。この現象は、塩水溶液中で生成した高分子を析出させながら重合していることも原因していると推定されるが、詳細な機構は、いまだ未解明である。そのため、見かけ粘度が低いということは、それだけ製紙原料中での分散性が良く、添加場所としてスクリーンの出口などマシンにより近い場所で添加しても、不均一な分散によるトラブルの危険性が低いといえる。

【0025】本発明の抄紙方法は、まず抄紙するために最終的に配合された製紙原料ではなく、配合前の個々の古紙や機械パルプを主体とする各製紙原料をカチオン性水溶性高分子(A)によって前処理を行う。即ちこれら古紙や機械パルプ中には、いわゆるピッチが多く含まれ製紙中にトラブルの原因となる。製紙工程におけるいわゆるピッチは、水不溶性でしかも粘着性を有する物質である。このピッチには、木材由来と製紙加工工程で用いられるラテックスその他由来のものがある。木材由来は、油脂、脂肪酸、テルペン類、ステロイド類、天然樹脂やガム類などが含まれており、パルプ化された後もこれらが残留している。後の製紙工程においてこれら粘着性物質が遊離し、コロイド状になって分散しているが、強いせん断力、急激なpH変化、硫酸バンドの添加等により、このコロイド状態が破壊されて、凝集、粗大化し、いわゆるピッチとなる。

【0026】一方、紙加工物質由来のピッチは、コート紙製造工程におけるコートブロックなどのラテックスがウェットエンドでリサイクルされるうちにコロイド状態がやはり破壊されて、同じコートブロック中の炭酸カルシウムといっしょに凝集し、粗大化し、抄紙後成紙上に白色のピッチデポジットを形成しトラブルの発生となる。コート原紙を生産する工場では、コートブロック中の炭酸カルシウムが成紙中灰分の大部分を構成する場合やコートブロックが填料の唯一の供給源となることもある。コートブロック中の灰分は、通常の内添填料よりもその適用が難しい。つまり填料歩留率が低くなる。というのは一般にコート用グレードの顔料粒子径は、内添用粒子径よりも小さいからである。そのために原料歩留率が低下すると、抄紙系内を循環する白水の濃度を上昇させ填料汚れを引き起こす。また、定着しないサイズ剤は、抄紙工程において加水分解し、汚れ(ピッチトラブル)の原因となる。

【0027】したがって本発明においては、これらピッチ物質をカチオン性水溶性高分子(A)によって処理した後、カチオン性水溶性高分子(A)に較べて若干分子量の高いカチオン性水溶性高分子(B)を加えて、凝集させスクリーンなどのせん断力を加えフロックを細分化

した、アニオン性水溶性高分子によってもう一度適度な強度のフロックを形成させ、マシンで抄紙するというものである。

【0028】前記分散液からなるアニオン性水溶性高分子の添加量としては、製紙原料の固形分に対して $20 \text{ ppm} \sim 5000 \text{ ppm}$ であり、好ましくは $50 \text{ ppm} \sim 1000 \text{ ppm}$ である。またカチオン性水溶性高分子の添加量としては、 $20 \text{ ppm} \sim 5000 \text{ ppm}$ であり、好ましくは $50 \text{ ppm} \sim 1000 \text{ ppm}$ である。

【0029】対象となる配合前の製紙原料としては、コートブロック、新聞古紙、雑誌古紙あるいはチラシ古紙などであり、機械パルプとしては、グランドウッドパルプ、リファイナーグランドウッドパルプ、加圧式碎木パルプ、サーモメカニカルパルプ及びケミサーモメカニカルパルプなどである。

【0030】本発明の歩留向上に関する製紙方法の適用可能な抄紙pHとしては、酸性抄紙にも適用可能だが、中性抄紙において他の処理法に比較して優れた効果を発揮する。従って、抄紙pHとして $6.0 \sim 9.0$ の範囲においてメリットがある。

【0031】

【実施例】以下、実施例および比較例によって本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に制約されるものではない。

【0032】(合成例1) 攪拌機、還流冷却管、温度計および窒素導入管を備えた4つ口500mlセパラブルフラスコに脱イオン水： 107.7 g 、硫酸アンモニウム 26.8 g 、硫酸ナトリウム 17.9 g 、60アクリル酸： 32.7 g 、50%アクリルアミド： 90.3 g を加え、30重量%の水酸化ナトリウム 5.8 g によりアクリル酸の16モル%を中和した。また15重量%のメタクリル酸/アクリルアミド2-メチルプロパンスルホン酸=3/7(モル比、酸の90モル%を中和)共重合体水溶液(溶液粘度 $42, 600 \text{ mPa} \cdot \text{s}$) 18.9 g を添加した。その後、攪拌しながら窒素導入管より窒素を導入し溶存酸素の除去を行う。この間恒温水槽により 30°C に内部温度を調整する。窒素導入30分後、0.1重量%のペルオキシニ硫酸アンモニウム及び亜硫酸水素アンモニウムの0.1重量%水溶液をそれぞれこの順で 0.6 g 添加し重合を開始させた。重合開始後3時間たったところで前記開始剤をそれぞれ同量追加し、さらに6時間後にそれぞれ 3.0 g 追加し15時間で反応を終了した。この試作品を試作-1とする。この試作-1のアクリル酸とアクリルアミドのモル比は30:70であり、粘度は $200 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であった。なお、顕微鏡観察の結果、 $5 \sim 35 \mu\text{m}$ の粒子であることが判明した。また、静的光散乱法による分子量測定器(大塚電子製DLS-7000)によって重量平均分子量を測定した。結果を表1に示す。

【0033】(合成例2) 攪拌機、還流冷却管、温度計

および窒素導入管を備えた4つ口500mlセパラブルフラスコに脱イオン水：182g、80%アクリル酸：22.7g、50%アクリルアミド：66.6g、40%ジメチルジアリルアンモニウムクロリドポリマー（固有粘度：0.8）7.5gを仕込み攪拌しながら窒素導入管より窒素を導入し溶存酸素の除去を行う。この間恒温水槽により45℃に内部温度を調整する。窒素導入30分後、アクリロニトリル：12.4gを仕込み、続いて2%の2, 2'-アゾビス〔2-（2-イミダゾリン-2-イル）プロパン〕ジハイドロクロリド水溶液：1gを添加して重合反応を開始させる。45℃で10時間重合反応を続けた後、硫酸ナトリウム：12gを添加して試作-2を得た。試作-2はアクリル酸：15モル%、アクリルアミド：85モル%のコポリマーであり、粘度は1480mPa・sであった。なお、顕微鏡観察の結果、5~20μmの粒子であることが判明した。また、実施例1と同様に分子量を測定した。結果を表1に示す。

【0034】（合成例3）高分子分散剤を無水マレイン酸/ブテン共重合体の完全アミド化物に換え、合成例1と同様の操作により試作-3を合成した。試作-3はアクリル酸：30モル%、アクリルアミド：70モル%のコポリマーであり、粘度は2210mPa・sであった。なお、顕微鏡観察の結果、5~30μmの粒子であることが判明した。また、実施例1と同様に分子量を測定した。結果を表1に示す。

【0035】（合成例4）温度計、攪拌機、窒素導入管、ペリスタポンプ（SMP-21型、東京理化工機製）に接続した単量体供給管およびコンデンサーを備えた500mLの4ツ口フラスコ内に50%水溶液のジメチルアミン90.0g、イオン交換水97.8gをし込んだ。そして反応器を氷水で冷却しながら温度を50℃以下に保ち、エピクロロヒドリン101.8gを1時間かけ供給した。モル比は1：1.1である。その後、5時間反応を行い終了した。反応後、カチオン当量と光散乱法による重量平均分子量を測定した。これを試作-4とする。実施例1と同様に分子量を測定した。

【0036】（合成例5）試験品-3の200gを採取し、し込みエピクロロヒドリンのモル数に対し5モル%のペンタエチレンヘキサミン13.3gを添加した。40℃で反応を行い粘性の上昇が認められた時点で塩酸を加え反応を終了させた。他の合成例と同様にカチオン当量と分子量を測定した。これを試作-5とする。

【0037】（合成例6）試験品-3の200gを採取し、し込みエピクロロヒドリンのモル数に対し15モル%のアンモニアに相当する29%水溶液アンモニア水9.7gを添加した。40℃で反応を行い粘性の上昇が認められた時点で塩酸を加え反応を終了させた。同様にカチオン当量と分子量を測定した。これを試作-6とする。

【0038】（合成例7）ジメチルジアリルアンモニウム塩化物の単独重合体を水溶液重合法により合成した。同様にカチオン当量と分子量を測定した。これを試作-7とする。

【0039】（合成例8）ジメチルジアリルアンモニウム塩化物30モル%とアクリルアミド70モル%の共単独重合体を水溶液重合法により合成した。同様にカチオン当量と分子量を測定した。これを試作-8とする。

【0040】（合成例9）アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウム塩化物30モル%とアクリルアミド70モル%の共単独重合体を水溶液重合法により合成した。同様にカチオン当量と分子量を測定した。これを試作-9とする。

【0041】（合成例10）温度計、攪拌機、窒素導入管、ペリスタポンプ（SMP-21型、東京理化工機製）に接続した単量体供給管およびコンデンサーを備えた500mLの4ツ口フラスコ内にジメチルジアリルアンモニウム塩化物（以下DDと略記）（商品名DADM AC、65重量%品、ダイソー製）76.0g、アクリルアミド43.4g（商品名：アクリルアミド、日東化学製、50%品）、イオン交換水107.2g、硫酸アンモニウム90.0g、硫酸ナトリウム6.7g、分散剤としてアクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウム塩化物単独重合体17.8g（20重量%液、粘度8530mPa・s）をそれぞれしこみ反応器内の温度を42℃に保ち、30分間窒素置換をした後、開始剤として2, 2'-アゾビス〔2-（5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル）プロパン〕ニ塩化水素化物の10%水溶液0.35g（対単量体0.116%）を添加し重合を開始させた。別に前記アクリルアミド58.0g、イオン交換水27.5g、硫酸アンモニウム47.3g、硫酸ナトリウム5.8g、分散剤7.3gを混合した溶液145.9gを調製した。開始後、1.5時間この溶液29.2gを添加した。その後1.5時間間隔でそれぞれ58.4g、43.8gおよび14.6gを添加していった。全単量体供給後のDDとアクリルアミドとのモル比は30：70である。また開始後4.5時間で開始剤溶液0.35gを追加した。開始後20時間で反応を停止させた。重合後、コロイド滴定法によりカチオン当量を、分散液の粘度と重量平均分子量を測定した。この重合体を試作-10とする。

【0042】（合成例11）高分子分散剤を無水マレイン酸/ブテン共重合体の完全アミド化物に換え、合成例10と同様の操作により試作-11を合成した。試作-11はアクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウム塩化物30モル%とアクリルアミド70モル%の共単独重合体であり、粘度は1240mPa・sであった（試作-11）。なお、顕微鏡観察の結果、5~30μmの粒子であることが判明した。また、実施例1と同様に分子量を測定した。結果を表1に示す。

【0043】（比較合成例1）ジメチルジアリルアンモニウム塩化物5モル%とアクリルアミド95モル%の共単独重合体を水溶液重合法により合成した。同様にカチオン当量と分子量を測定した。これを比較-1とする。

【0044】

【実施例1~8】コートブロックを主体とした製紙原料（pH6.57、濁度1425FAU、全ss2.45%、灰分0.85%、カチオン要求量0.041meq/L、ゼータポテンシャル-6.8mV）100mL採取し、攪拌機にセットした後、表1の試作-4~11をそれぞれ対ss分、0.06%添加し500回転/分で60秒間攪拌する。その後、ワットマン製NO.41（90mm）のろ紙にて全量濾過し、濾液のカチオン要求量をミュテック社製、PCD-03型により、また濁度をHACH、DR2000P型濁度計にて測定し、この結果を表2に示す。

【0045】次ぎにこの製紙原料と化学パルプ（LBK P）の2.45%分散液を重量で1:1に混合した。その後、パルプ濃度0.9重量%に水道水を用いて希釈し、ブリット式ダイナミックジャーテスターにより歩留率を測定した。添加薬品として、軽質炭酸カルシウム、対製紙原料（以下同様）10%、中性ロジンサイズ、0.2%、硫酸バンド1.0%、表1の試作-4~11をそれぞれ0.015%、試験品-1の塩水中分散液からなるアニオン性水溶性高分子0.01%を、それぞれこの順で攪拌を開始後15秒間隔により添加する。全薬品添加後のpHはそれぞれ6.9前後であった。30秒後に10秒間白水を排出し、30秒間白水を採取し、下記条件で総歩留率を測定した。なお、攪拌条件は、回転数1000r.p.m.、ワイヤー125Pスクリーン（200メッシュ相当）、総歩留率（SS濃度）はADVANTEC NO.2にて濾過し測定した。また乾燥後、濾紙を600℃で焼却し灰分を測定することにより炭酸カルシウムの歩留率を算出した。結果を表2に示す。

【0046】

【比較例1~6】コートブロックを主体とした製紙原料を試験品で処理せず化学パルプと実施例1~9と同様な比率で混合し、その後は実施例1~8と同様な操作で水溶性カチオン性高分子として試作-4、5、9、10、11および比較-1、アニオン性水溶性高分子として試作-1を用いて歩留試験を行った。結果を表2に示す。

【0047】

【実施例9~16】雑誌古紙を主体とする製紙原料（pH6.92、濁度850FAU、全ss2.24%、灰分0.20%、カチオン要求量0.042meq/L、ゼータポテンシャル-11~-17mV）100mL採取し、攪拌機にセットし表1の試作-4~11をそれぞれ対ss分、300ppm添加し500回転/分で60秒間攪拌する。その後、ワットマン製NO.41（90

mm）のろ紙にて全量濾過し、濾液のカチオン要求量をミュテック社製、PCD-03型により、また濁度をHACH、DR2000P型濁度計にて測定した。結果を表3に示す。

【0048】次ぎにこの製紙原料と化学パルプ（LBK P）の2.24%分散液を重量で2:1に混合した。その後、パルプ濃度0.9重量%に水道水を用いて希釈し、ブリット式ダイナミックジャーテスターにより歩留率を測定した。添加薬品として、表1の試験品-3~9を0.015%（対製紙原料、以下同様）、軽質炭酸カルシウム、15%、中性ロジンサイズ、0.15%、硫酸バンド1.0%、更に表1の試作-7を0.015%、試験品-2の塩水中分散液からなるアニオン性水溶性高分子0.015%をそれぞれこの順で攪拌を開始後、15秒間隔で添加する。全薬品添加後のpHはそれぞれ7.1前後であった。30秒後に10秒間白水を排出し、30秒間白水を採取し、下記条件で総歩留率を測定した。なお、攪拌条件は、回転数1000r.p.m.、ワイヤー125Pスクリーン（200メッシュ相当）、総歩留率（SS濃度）はADVANTEC NO.2にて濾過し測定した。また乾燥後、濾紙を600℃で焼却し灰分を測定することにより炭酸カルシウムの歩留率を算出した。定結果を表3に示す。

【0049】

【比較例7~12】雑誌古紙を主体とした製紙原料を試験品で処理せず化学パルプと実施例9~16と同様な比率で混合し、その後は実施例9~16と同様な操作で水溶性カチオン性高分子として試作-4、5、9、10、11および比較-1、アニオン性水溶性高分子として試作-2を用いて歩留試験を行った。結果を表3に示す。

【0050】

【実施例17~24】サーモメカニカルパルプ（TMP）からなる製紙原料（pH7.08、濁度1200FAU、全ss2.5%、カチオン要求量0.052meq/L、ゼータポテンシャル-14mV）100mL採取し、攪拌機にセットし表1の試作-4~11をそれぞれ対ss分、0.05%添加し500回転/分で60秒間攪拌する。その後、ワットマン製NO.41（90mm）のろ紙にて全量濾過し、濾液のカチオン要求量をミュテック社製、PCD-03型により、また濁度をHACH、DR2000P型濁度計にて測定した。結果を表4に示す。

【0051】次ぎにこの製紙原料と化学パルプ（LBK P）の2.5%分散液を重量で2:1に混合した。その後、パルプ濃度0.9重量%に水道水を用いて希釈し、ブリット式ダイナミックジャーテスターにより歩留率を測定した。添加薬品として、表1の試験品-3~9を0.015%（対製紙原料、以下同様）、軽質炭酸カルシウム、15%、中性ロジンサイズ、0.15%、硫酸バンド1.0%、更に表1の試作-9を0.02%、試

作-3の塩水中分散液からなるアニオン性水溶性高分子0.015%をそれぞれこの順で攪拌を開始後、15秒間隔で添加する。全薬品添加後のpHはそれぞれ7.0前後であった。30秒後に10秒間白水を排出し、30秒間白水を採取し、下記条件で総歩留率を測定した。なお、攪拌条件は、回転数1000r.p.m.、ワイヤー125Pスクリーン(200メッシュ相当)、総歩留率(SS濃度)はADVANTEC NO.2にて濾過し測定した。また乾燥後、濾紙を600℃で焼却し灰分を測定することにより炭酸カルシウムの歩留率を算出し、定結果を表4に示す。

*

合成例	試料	単量体-1	単量体-2	単量体-3	ガリ当量	分子量
1	試作-1	AAC30 E%	AAM70 E%			935
2	試作-2	AAC15 E%	AAM85 E%			1100
3	試作-3	AAC30 E%	AAM70 E%			810
4	試作-4	DA100 E%	EPI110 E%		7.04	0.5
5	試作-5	DA100 E%	EPI110 E%	PEH6 E%	7.91	4.1
6	試作-6	DA100 E%	EPI110 E%	AM15 E%	7.16	6.0
7	試作-7	DD100 E%			5.76	67
8	試作-8	DD30 E%	AAM70 E%		3.20	120
9	試作-9	DMQ30 E%	AAM70 E%		1.91	180
10	試作-10	DD30 E%	AAM70 E%		2.88	214
11	試作-11	DMQ30 E%	AAM70 E%		1.97	230
比較合成例						
1	比較-1	DD5 E%	AAM95 E%		0.68	175

AAC: アクリル酸、AAM: アクリルアミド、DD: ジメチルジアリルアンモニウム塩化物、DMQ: アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウム塩化物、DA: ジメチルアミン、EP: エピクロロヒドリン、PEN: ペンタエチレンヘキサミン、カチオン当量: meq/g、分子量: 単位は万

【0054】

【表2】

実施例	原料前処理 試料	ガリ性水溶 性高分子	前処理後ガ リ要求量	総歩留 率	無機物歩 留率
1	試作-4	試作-4	0.020	70.6	66.2
2	試作-5	試作-5	0.016	71.8	68.6
3	試作-6	試作-6	0.015	72.0	68.9
4	試作-7	試作-7	0.012	74.2	60.4
5	試作-8	試作-8	0.010	76.1	61.8
6	試作-9	試作-9	0.013	73.7	60.7
7	試作-10	試作-10	0.009	76.8	62.1
8	試作-11	試作-11	0.009	76.4	61.9
比較例					
1	無処理	試作-4	0.041	60.2	51.3
2	無処理	試作-5	0.040	61.0	51.0
3	無処理	試作-9	0.040	60.4	50.6
4	無処理	試作-10	0.040	60.8	51.3
5	無処理	試作-11	0.030	60.8	51.4
6	比較-1	比較-1	0.029	68.5	54.5

前処理後ガリ要求量: meq/g

総歩留率: 単位は%

灰分歩留率: 単位は%

【0055】

【表3】

*【0052】

【比較例13~18】サーモメカニカルパルプ(TMP)からなる製紙原料を試験品で処理せず化学パルプと実施例17~24と同様な比率で混合し、その後は実施例17~24と同様な操作で水溶性カチオン性高分子として試作-4、5、9、10、11および比較-1、アニオン性水溶性高分子として試作-3を用いて歩留試験を行った。結果を表4に示す。

【0053】

【表1】

実施例	原料前処理 試料	ガリ性水溶 性高分子	前処理後ガ リ要求量	総歩留 率	無機物歩 留率
9	試作-7	試作-4	0.020	74.4	61.1
10	試作-7	試作-5	0.016	76.3	62.7
11	試作-7	試作-6	0.018	76.0	63.0
12	試作-7	試作-7	0.011	76.1	63.2
13	試作-7	試作-8	0.009	77.0	65.1
14	試作-7	試作-9	0.010	76.6	64.0
15	試作-7	試作-10	0.008	78.2	65.9
16	試作-7	試作-11	0.008	78.3	65.5
比較例					
7	無処理	試作-4	0.042	63.2	44.0
8	無処理	試作-5	0.043	64.6	45.7
9	無処理	試作-9	0.042	65.6	44.6
10	無処理	試作-10	0.041	66.0	44.1
11	無処理	試作-11	0.042	64.8	44.5
12	比較-1	比較-1	0.025	71.8	49.0

前処理後ガリ要求量: meq/g

総歩留率: 単位は%

灰分歩留率: 単位は%

【0056】

【表4】

15

実施例	原料前処理 試料	がわ性水溶 性高分子	前処理後が わ要求量	総歩留 率	無機物歩 留率
17	試作-9	試作-4	0.018	62.7	62.8
18	試作-9	試作-5	0.014	63.3	63.0
19	試作-9	試作-6	0.015	64.0	63.0
20	試作-9	試作-7	0.012	64.4	64.1
21	試作-9	試作-8	0.011	65.7	64.9
22	試作-9	試作-9	0.016	63.7	63.6
23	試作-9	試作-10	0.010	66.4	66.0
24	試作-9	試作-11	0.010	66.1	64.9
比較例					
13	無処理	試作-4	0.048	57.2	48.3
14	無処理	試作-5	0.045	56.8	47.5
15	無処理	試作-9	0.048	56.9	47.9
16	無処理	試作-10	0.047	57.0	48.0
17	無処理	試作-11	0.045	57.1	48.5
18	比較-1	比較-1	0.026	61.4	50.5

(9)

特開2002-115197

16

前処理後がわ要求量: meq/g

総歩留率: 単位は%

灰分歩留率: 単位は%

10

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.